



现代化工新技术丛书①

微乳液的 制备及其应用

WEIRUYE DE
ZHIBEI JIQI YINGYONG

王 军◎主编 杨许召◎副主编



中国纺织出版社

TQ 423
20121

现代化工新技术丛书

容 目

第一章 绪论 1
第一节 微乳液的定义及分类 1
第二节 微乳液的组成 2
第三节 微乳液的稳定性 3
第四节 微乳液的制备 4
第五节 微乳液的应用 5
第二章 微乳液的制备 6
第一节 微乳液的制备原理 6
第二节 微乳液的制备工艺 7
第三节 微乳液的制备设备 8
第四节 微乳液的制备条件 9
第五节 微乳液的制备过程 10
第三章 微乳液的应用 11
第一节 微乳液在纺织工业中的应用 11
第二节 微乳液在涂料工业中的应用 12
第三节 微乳液在农药工业中的应用 13
第四节 微乳液在医药工业中的应用 14
第五节 微乳液在其他工业中的应用 15

微乳液的制备及其应用

王 军◎主 编

杨许召◎副主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书在简要介绍微乳液的基本性质、制备方法和表征技术的基础上,重点阐述了微乳液在新材料、生物工程和医药、食品、化妆品、能源和高效节能、环境保护等技术领域的应用情况。

本书可供化学、化工、材料、环境保护及相关学科的研发、生产技术人员和应用人员使用,也可供高等院校相关专业师生参考学习。

图书在版编目(CIP)数据

微乳液的制备及其应用/王军主编. —北京:中国纺织出版社,2011.12

(现代化工新技术丛书;1)

ISBN 978-7-5064-8102-1

I. ①微… II. ①王… III. ①表面活性剂-溶液-制备
IV. ①TQ423

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第251326号

策划编辑:贾超 朱萍萍 责任编辑:范雨昕 责任校对:余静雯
责任设计:李然 责任印制:何艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing@c-textilep.com

三河市华丰印刷厂印刷 各地新华书店经销

2011年12月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:15.75

字数:235千字 定价:35.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前言

微乳液是由水、油、表面活性剂和助表面活性剂等组分、在适当比例下自发形成的透明的或半透明、各向同性和热力学稳定体系。液滴很小属于胶体化学的范畴,它比传统的乳状液有更多优势,如液滴大小均匀,在超离心场下也不分层,具有超低界面张力,体系的流动性大,黏度小,中相微乳液可同时增溶大量的油和水。无论从学术研究还是应用研究,微乳液一直是研究的热点之一。

微乳液的应用早在 20 世纪 30 年代即已出现,当时的一些地板抛光蜡液、燃料、机械切削油、香油、干洗剂等即是微乳液。20 世纪 70 年代发生世界石油危机后,由于微乳液体系在三次采油技术中显示出巨大潜力而迎来了发展高潮,特别是 20 世纪 90 年代以来,作为当今国际热门的、具有巨大潜力的微乳液应用领域迅速拓展,在许多工业技术领域,如功能材料制备、催化、化学反应介质、药物传递、食品等领域,微乳液都具有潜在的应用价值,并逐步渗透到日用化工、精细化工、材料科学、生物技术、环境科学、分析化学等领域。

全书共分 10 章。第 1 章介绍了微乳液的发展历史,乳化剂的概念、结构及其基本分类;第 2 章简要介绍了微乳液的分类、结构理论、基本性能及表征技术;第 3 章详细介绍了微乳液的形成理论、配方优化和制备方法;第 4 章详细介绍了微乳液在萃取和色谱分离等技术领域的应用;第 5 章重点介绍了微乳液在纳米材料、气敏材料和多孔材料等功能材料制备中的应用;第 6 章叙述了微乳液在化妆品中的应用;第 7 章介绍了微乳液在生物医药中的应用;第 8 章介绍了微乳液在有机合成、聚合反应和电化学反应中的应用;第 9 章叙述了微乳液在三次采油、微乳燃油等技术领域中的应用;第 10 章介绍了微乳液在农药、涂料、皮革等其他技术领域中的应用。

本书由郑州轻工业学院的六位同志共同编著,其中第 1 章和第 2 章由王军编

写,第3章由王军和张娜娜编写,第4章和第5章由李刚森编写,第6章由杨许召和李妮妮(现在西安开米股份有限公司工作)共同编写,第7章、第8章和第9章由吴诗德编写,第10章由杨许召编写,全书由王军统编定稿。

本书在编写过程中,参阅了国内外众多有关微乳液研究的专著和文献,在此谨向这些专著和文献的作者表示感谢。本书在编写过程中得到了国家自然科学基金和郑州市科技创新团队项目的支持。同时,中国纺织出版社给予了大力支持和帮助,在此表示诚挚的谢意和敬意。

微乳液科学和技术发展迅速,涉及学科众多。编者尽可能使本书系统、完整和新颖,但受资料来源和水平所限,书中的不足和疏漏在所难免,恳请读者批评指正,不吝赐教。

编者

2011年8月于郑州轻工业学院

目 录

第1章 绪论..... 1

1.1 微乳液的发展历史 ▶ 1

1.2 乳化剂的结构与分类 ▶ 2

1.2.1 乳化剂的结构 ▶ 2

1.2.2 乳化剂的分类 ▶ 3

1.3 乳化剂的主要品种 ▶ 5

1.3.1 阴离子表面活性剂 ▶ 5

1.3.2 阳离子表面活性剂 ▶ 9

1.3.3 两性表面活性剂 ▶ 11

1.3.4 非离子表面活性剂 ▶ 12

主要参考文献 ▶ 15

第2章 微乳液的类型、结构和性质..... 16

2.1 微乳液的类型与结构 ▶ 16

2.1.1 按微乳液是否与多余的油或水共存分类 ▶ 16

2.1.2 按分散相和连续相的种类分类 ▶ 17

2.1.3 按微乳液体系中是否含水分类 ▶ 18

2.1.4 按微乳液的形态分类 ▶ 19

2.2 微乳液的结构理论 ▶ 20

2.2.1 双重膜理论 ▶ 20

2.2.2 几何排列理论 ▶ 21

2.2.3 R 比理论 ▶ 22

2.3 微乳液的性质 ▶ 25

2.3.1 微乳液的一般性质 ▶ 25

2.3.2 微乳液与乳状液的性质对比 ▶ 25

2.3.3 微乳液与纳米乳液的性质对比 ▶ 26

2.3.4 微乳液的转型 ▶ 27

2.4 微乳液结构的表征 ▶ 29

2.4.1 拟三元相图 ▶ 30

2.4.2 电导法 ▶ 31

2.4.3 分子光谱法 ▶ 32

2.4.4 核磁共振法 ▶ 34

2.4.5 电子自旋共振法 ▶ 36

2.4.6 光散射法 ▶ 36

2.4.7 电子显微镜法 ▶ 37

2.4.8 黏度法 ▶ 38

2.4.9 偏光显微镜法 ▶ 41

2.4.10 高速离心机法 ▶ 41

2.4.11 差示扫描量热法 ▶ 41

主要参考文献 ▶ 42

第3章 微乳液的形成机理与制备方法 43

3.1 微乳液的形成机理 ▶ 43

3.1.1 负界面张力理论 ▶ 43

3.1.2 构型熵理论 ▶ 44

3.1.3 胶束增溶理论 ▶ 45

3.2 相图法优化微乳液的配方 ▶ 45

3.2.1 Winsor 相图法 ▶ 46

3.2.2 拟三元相图法 ▶ 49

3.2.3 δ — α 相图法 ▶ 50

3.2.4 “鱼状”相图法 ▶ 52

3.3 微乳液的制备 ▶ 56

- 3.3.1 表面活性剂与助表面活性剂的选择 ▶ 56
- 3.3.2 微乳液的制备方法 ▶ 58
- 3.4 纳米乳液的制备 ▶ 61
 - 3.4.1 机械法制备纳米乳液 ▶ 62
 - 3.4.2 低能乳化法 ▶ 62
- 3.5 超临界二氧化碳微乳液的制备 ▶ 62
 - 3.5.1 表面活性剂的选择 ▶ 63
 - 3.5.2 助表面活性剂的选择 ▶ 66
 - 3.5.3 超临界二氧化碳微乳液的制备 ▶ 66
- 3.6 微乳液凝胶的制备 ▶ 66
- 主要参考文献 ▶ 67

第4章 微乳液在萃取分离中的应用 68

- 4.1 正相微乳液在萃取技术中的应用 ▶ 68
- 4.2 反相微乳液在萃取技术中的应用 ▶ 70
 - 4.2.1 反相微乳液的特性 ▶ 71
 - 4.2.2 反相微乳液的萃取机理 ▶ 72
 - 4.2.3 反相微乳液在萃取分离中的应用 ▶ 75
- 4.3 超临界 CO₂ 微乳液在萃取分离中的应用 ▶ 79
 - 4.3.1 超临界 CO₂ 微乳液在有机化合物萃取中的应用 ▶ 80
 - 4.3.2 超临界 CO₂ 微乳液在金属离子萃取中的应用 ▶ 81
 - 4.3.3 超声对超临界 CO₂ 反相微乳液萃取的影响 ▶ 81
- 4.4 微乳液在色谱技术中的应用 ▶ 82
 - 4.4.1 微乳液在薄层色谱中的应用 ▶ 82
 - 4.4.2 微乳液在微乳液相色谱中的应用 ▶ 84
 - 4.4.3 微乳液在微乳毛细管电动色谱中的应用 ▶ 86
- 主要参考文献 ▶ 90

第5章 微乳液在功能材料制备中的应用 93

- 5.1 微乳液在纳米材料制备中的应用 ▶ 93

- 5.1.1 微乳液在纳米有机材料合成中的应用 ▶ 93
- 5.1.2 微乳液在无机纳米材料制备中的应用 ▶ 100
- 5.1.3 微乳液在复合纳米材料中的应用 ▶ 108
- 5.2 微乳液在气敏材料制备中的应用 ▶ 109
 - 5.2.1 微乳液在制备 SnO_2 气敏材料中的应用 ▶ 110
 - 5.2.2 微乳液在制备 ZnO 气敏材料中的应用 ▶ 111
 - 5.2.3 微乳液在制备 Fe_2O_3 气敏材料中的应用 ▶ 112
 - 5.2.4 微乳液在制备 In_2O_3 气敏材料中的应用 ▶ 113
 - 5.2.5 微乳液在制备 WO_3 气敏材料中的应用 ▶ 114
 - 5.2.6 微乳液在制备复合氧化物气敏材料中的应用 ▶ 115
 - 5.2.7 微乳液在制备导电聚合物气敏材料中的应用 ▶ 115
- 5.3 微乳液在多孔材料制备中的应用 ▶ 116
 - 5.3.1 微乳液在有机多孔聚合物中的应用 ▶ 116
 - 5.3.2 微乳液在无机多孔材料中的应用 ▶ 119
- 主要参考文献 ▶ 120

第6章 微乳液在化妆品中的应用..... 122

- 6.1 化妆品微乳液的配方原理及制备 ▶ 123
 - 6.1.1 表面活性剂和助表面活性剂的选择 ▶ 123
 - 6.1.2 微乳液的制备 ▶ 125
- 6.2 微乳液在发用化妆品中的应用 ▶ 127
 - 6.2.1 微乳液在洗发香波中的应用 ▶ 128
 - 6.2.2 微乳液在护发素中的应用 ▶ 130
 - 6.2.3 微乳液在头发定型剂中的应用 ▶ 130
 - 6.2.4 微乳液在头发漂白剂和染色剂中的应用 ▶ 131
- 6.3 微乳液在香水中的应用 ▶ 132
- 6.4 微乳液在护肤品中的应用 ▶ 134
 - 6.4.1 微乳液在润肤品中的应用 ▶ 136
 - 6.4.2 微乳液在防晒妆中的应用 ▶ 136
 - 6.4.3 微乳液在止汗露中的应用 ▶ 138

- 6.5 微乳液在疗效型化妆品中的应用 ▶ 139
 - 6.5.1 微乳液在含维生素的化妆品中的应用 ▶ 139
 - 6.5.2 微乳液在药用化妆品中的应用 ▶ 139
- 6.6 微乳化技术在化妆品领域应用中存在的缺点 ▶ 139
- 主要参考文献 ▶ 140

第7章 微乳液在生物医药中的应用..... 142

- 7.1 微乳液在生物酶催化中的应用 ▶ 142
 - 7.1.1 微乳液应用于生物酶催化反应中的影响因素 ▶ 143
 - 7.1.2 微乳液在脂肪酶催化油脂水解反应中的应用 ▶ 147
 - 7.1.3 微乳液在生物酶催化酯合成反应中的应用 ▶ 148
- 7.2 微乳液在药物载体中的应用 ▶ 149
 - 7.2.1 微乳液作为药物载体的特点 ▶ 150
 - 7.2.2 微乳液型药物载体的组分选择 ▶ 151
 - 7.2.3 微乳液作为药物载体应用于口服给药 ▶ 155
 - 7.2.4 微乳液作为药物载体应用于注射给药 ▶ 158
 - 7.2.5 微乳液作为药物载体应用于局部给药 ▶ 159
- 7.3 微乳液在中药提取中的应用 ▶ 163
- 主要参考文献 ▶ 164

第8章 微乳液在合成中的应用..... 167

- 8.1 微乳液在有机合成中的应用 ▶ 167
 - 8.1.1 微乳液在亲电取代反应中的应用 ▶ 169
 - 8.1.2 微乳液在亲核反应中的应用 ▶ 171
 - 8.1.3 微乳液在氧化反应中的应用 ▶ 172
 - 8.1.4 微乳液在羰基化反应中的应用 ▶ 174
- 8.2 微乳液在聚合反应中的应用 ▶ 175
 - 8.2.1 微乳液聚合的特点及分类 ▶ 175
 - 8.2.2 影响微乳液聚合的因素 ▶ 178
 - 8.2.3 微乳液在分离膜材料制备中的应用 ▶ 180

8.2.4 微乳液在聚合物纳米微粒制备中的应用 ▶ 182

8.3 微乳液在电化学反应中的应用 ▶ 184

8.3.1 微乳液在直接电化学反应中的应用 ▶ 185

8.3.2 微乳液在间接电化学反应中的应用 ▶ 185

主要参考文献 ▶ 186

第9章 微乳液在石油工业中的应用 189

9.1 微乳液在三次采油中的应用 ▶ 189

9.2 微乳液在新型燃料油中的应用 ▶ 196

9.2.1 微乳液在柴油中的应用 ▶ 199

9.2.2 微乳液在汽油中的应用 ▶ 201

9.3 微乳液在润滑油中的应用 ▶ 204

9.4 微乳液在石蜡中的应用 ▶ 210

主要参考文献 ▶ 212

第10章 微乳液在其他领域中的应用 215

10.1 微乳液在农药中的应用 ▶ 215

10.2 微乳液在涂料中的应用 ▶ 226

10.3 微乳液的其他应用 ▶ 233

10.3.1 微乳液在皮革中的应用 ▶ 233

10.3.2 微乳液在食品中的应用 ▶ 236

主要参考文献 ▶ 238

第1章 绪论

随着科学技术的不断发展,微乳液已经从单纯的科学研究逐渐延伸到工农业生产应用中。现代高新技术和新型功能材料,如纳米材料、气敏材料、多孔材料等的制备和应用中,都与微乳液有密切的关系。微乳液的制备与应用,已成为 21 世纪科学研究和技术开发的重点领域之一。

1.1 微乳液的发展历史

当将两种互不相溶的液体混合后,一种液体以液滴的形式分散到另一种液体所形成的体系称为乳状液。被分散的液体称为分散相或内相,另一种液体被称为连续相或外相。乳状液按照液滴的尺寸可以分为粗乳状液和微乳状液。粗乳状液的液滴尺寸往往在微米级或更大,外观不透明,热力学不稳定,容易分层,通常被称为乳状液;而微乳状液的液滴尺寸在 100nm 以内,通常被称为微乳液。

1915 年,奥斯特瓦尔德在《被遗忘了尺寸的世界》一文中指出了“一个重要的世界”,即直径在 1 ~ 100nm 的介观层次。1928 年,Rodawal 意外得到了一种“透明乳状液”。1943 年,Hoar 和 Schulman 发现了由油、水、表面活性剂和醇等自发形成的热力学稳定、澄清透明的体系。Schulman 等用小角 X 射线衍射、光散射、超离心、电子显微镜和黏度等方法测定了这种“透明乳状液”中分散相液滴的大小和形状。直到 1959 年,Schulman 等首次将上述体系称为“微乳状液”或微乳液(microemulsion)。1981 年,DaMelsson 和 Lindman 等给出了目前大家公认的微乳液的定义:由水、油和表面活性剂构成的透明、光学各向同性、热力学稳定的液体体系。

微乳液和一般乳状液之间存在着本质的区别。乳状液是热力学不稳定的体系,静置会发生分相,通常是乳色、不透明的。而微乳液能够自发形成,属热力学稳

定、澄清透明的溶液。对离子型表面活性剂,单碳链的表面活性剂(如十二烷基硫酸钠,SDS)在助表面活性剂(短链醇)的存在下,油与水或者电解质溶液(NaCl 溶液)能够自发形成微乳液;双链离子型(如 Aerosol. OT)和一些非离子型表面活性剂,则无须加入助表面活性剂即能形成微乳液。微乳液的自发形成是由体系中油/水界面的超低界面张力决定的。

在 20 世纪 70 年代,一类新的乳状液——纳米乳液(也称为细乳液或超细乳液)开始兴起。纳米乳液定义为:分散液滴粒径小于 500nm 的乳液体系。由于分散相的粒径很小,纳米乳液外观上看来是透明或者半透明状的,有点类似于所熟知的微乳液,这也是两者容易混淆的原因。但纳米乳液是热力学不稳定体系,可能表现出很强的动力学稳定性。纳米乳液不能自发形成,它们的性质和稳定性主要依赖于制备方法、原料的加序和乳化过程中产生的相态变化。相对于微乳液而言,纳米乳液形成所需的表面活性剂浓度要低得多,并不是超低界面张力体系,仅能产生一个动力学稳定的界面膜来使内相与外相分开。

20 世纪 90 年代以来,微乳液体系在三次采油中的应用已作为当今国际热门的具有巨大潜力的应用领域迅速拓展,在许多工业技术领域,如洗涤去污、催化、化学反应介质、药物传递等领域中,微乳液都具有潜在的应用价值,并逐步渗透到日用化工、精细化工、材料科学、生物技术、环境科学、分析化学等领域。

1.2 乳化剂的结构与分类

1.2.1 乳化剂的结构

乳化剂是指有助于乳状液的形成、提高乳状液稳定性的一类助剂。它是表面活性剂在乳状液制备中应用性能的一种体现,其分子结构包括长链疏水基团和亲水性离子基团或极性基团两个部分。由于它的分子中既有亲油基又有亲水基,所以也称双亲分子。但不一定具有双亲结构的分子都是表面活性剂。比如乙酸(醋酸钠(CH_3COONa))、丙酸钠($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$)和丁酸钠($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$)等分子中的碳氢链都比较短,这些酸都能完全溶于水,几乎无疏水性,虽然分子中含有亲油基,但它们不属于表面活性剂。另一方面,如果分子中的碳氢链太长,当碳原子数增大到一定程度时,物质就变得不能溶于水,这种情况下也无表面活性可言,其中的碳原子数应在 8~20 之间,这时双亲分子才具有表面活性,才能称为表

面活性剂。

(1) 疏水基

表面活性剂的疏水基主要为烃基,来自油脂化学制品或石油化学制品,烃基有饱和烃基和不饱和烃基,饱和烃基包括直链烷基、支链烷基和环烷基,其碳原子数大都在8~20的范围内;不饱和烃基包括脂肪族和芳香族,双键和三键有弱亲水的作用,有助于降低分子的结晶性。其他疏水基还有脂肪醇基、烷基酚基、含氟或含硅以及其他元素的原子团、含萜类的松香化合物基团、高分子聚氧丙烯基团等。

(2) 亲水基

表面活性剂的亲水基种类很多,有离子型(阴、阳、两性)及非离子型两大类,主要的亲水基(结构简式中除疏水基R以外的部分)有下列几种:

磺酸基	RSO_3^-
硫酸酯基	ROSO_3^-
羧酸基	RCOO^-
磷酸酯基	ROPO_3^-
胺离子基	$\text{R}_x\text{H}_y\text{N}^+ (x=1\sim3, y=3\sim1)$
季铵离子	R_4N^+
甜菜碱	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
磺基甜菜碱	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
聚氧乙烯(POE)	$\text{ROCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
蔗糖	$\text{ROC}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4$

1.2.2 乳化剂的分类

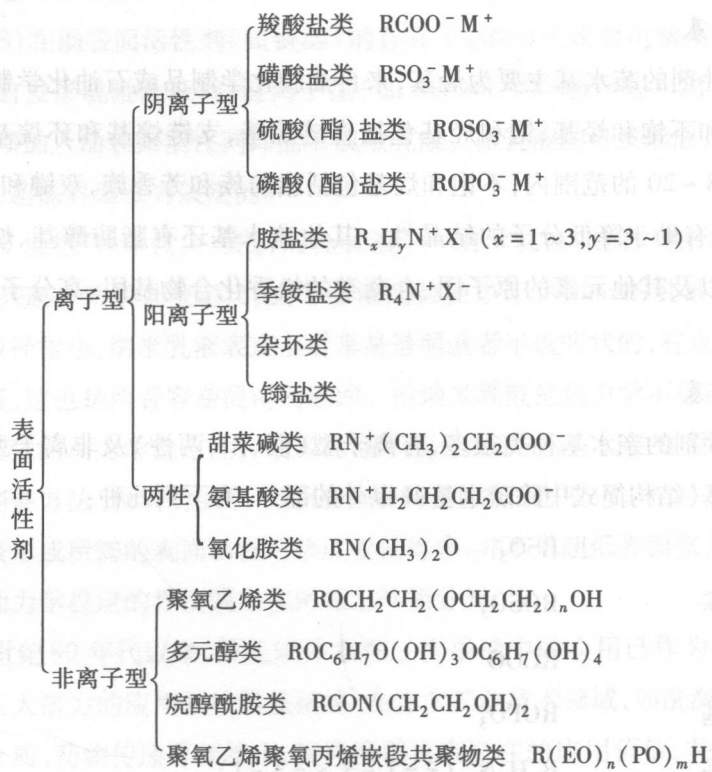
乳化剂是乳状液制备和稳定中必不可少的助剂,其种类很多。

(1) 按其化学组成和来源分类

① 合成表面活性剂:这类乳化剂是指通过化学合成获得的、用于乳化的表面活性剂,如常用的阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。这类乳化剂因为结构的变化使得种类繁多,同时性能调控范围比较大,可适合各种乳化体系的应用。

合成表面活性剂按其在水中是否离解可分为阴离子、阳离子、非离子和两性四大类。此分类方法的优点是可反映出化学结构与性能的一些关系,但与实际使用

性能关系不明确。



② 高聚物乳化剂:这类乳化剂的特点是相对分子质量比较大,既可以是人工合成的高分子,如聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠等,也可以是天然的动物胶。此类乳化剂虽然不能在表面整齐地排列,降低表面张力的能力不够大,但它们能够在油/水界面吸附,既可改变界面膜的机械性质,又可增加分散相和连续相的亲合力,因而提高了乳液的稳定性。

③ 天然乳化剂:这类乳化剂主要来源于天然的动植物,如植物胶中的阿拉伯胶,动物胶中的明胶,羊毛脂,胆固醇等。这些乳化剂往往相对分子质量比较大,降低界面张力的能力比表面活性剂低,但在界面吸附后可稳定乳状液,且来自于天然动植物,对人体的安全性比较高。

④ 固体粉末乳化剂:许多固体粉末,如 CaCO_3 、黏土、炭黑、石英、金属的碱式硫酸盐、金属氧化物以及硫化物等,可以用作乳化剂。这些固体粉末成为乳化剂的条件是它们能够在油/水界面吸附,吸附在界面上好像形成了一层“盔甲”,防止乳状液的液滴合并。

(2)按其形成乳状液的类型分类

- ① 水包油型乳化剂:这类乳化剂对水的亲和力大于对油的亲和力,通常适合的亲水亲油平衡值(HLB 值)为 8~18,对 O/W 型乳状液有较好的稳定性。
- ② 油包水型乳化剂:这类乳化剂对油的亲和力大于对水的亲和力,通常适合的 HLB 值是 3~6,对 W/O 型乳状液有较好的稳定性。

表面活性剂(乳化剂)的 HLB 值在乳状液的配制过程中是非常重要的。HLB 值表明了表面活性剂同时对水和油的相对吸引作用:HLB 值低表示其亲油性强,HLB 值高表示其亲水性强。HLB 值的作用在于可以预见乳化剂的性能、作用与用途,如下表所示。

HLB 值的范围及其应用

HLB 值的范围	应用领域	HLB 值的范围	应用领域
1.5~3.0	消泡剂	8~18	O/W 型乳化剂
3~6	W/O 型乳化剂	13~15	洗涤剂
7~9	润湿剂	15~18	增溶剂

1.3 乳化剂的主要品种

1.3.1 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂在水溶液中离解时,生成的表面活性离子带负电荷。阴离子表面活性剂通常按照其亲水基可分为:羧酸盐型、磺酸盐型、硫酸(酯)盐型和磷酸(酯)盐型等。羧酸盐型的亲油基来自天然油脂;磺酸盐型的亲油基主要来自石油化学品,如正构烷烃、 α -烯烃、直链烷基苯等;硫酸(酯)盐和磷酸(酯)盐型的亲油基则主要来自脂肪醇。

阴离子表面活性剂是表面活性剂工业中发展最早、产量最大、品种最多、工业化最成熟的一类。阴离子表面活性剂中产量最大、应用最广的是磺酸盐型,其次是硫酸盐型。

(1)羧酸盐

羧酸盐型阴离子表面活性剂的亲水基为羧基(—COO^-),它是典型的阴离子型表面活性剂。依亲油基与亲水基的连接方式可分为两种类型:一类是高级脂肪

酸的盐类——皂类；另一类是亲油基通过中间键，如酰胺键、酯键、醚键等与亲水基连接，可认为是改良型皂类。

① 高级脂肪酸盐。高级脂肪酸的钠盐、钾盐、铵盐、有机铵盐、锌盐、钙盐和铝盐等统称为高级脂肪酸盐，也称为皂，化学通式为 RCOOM ，其中 R 为 $\text{C}_7\sim_{19}$ 的烷基， M 为 Na^+ 、 K^+ 、 $\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 等。肥皂即属高级脂肪酸盐，从广义上来讲是指油脂、蜡、松香或脂肪酸、脂肪酸甲酯与碱（有机碱或无机碱）进行皂化或中和制得的产物。

② 亲油基通过中间基与羧基连接的羧酸盐，主要是脂肪酸与氨基酸缩合的产物，如 N -酰基氨基酸盐。常见的有下面几个品种。

a. N -酰基谷氨酸盐： $\text{RCONHCH}(\text{COOM})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ ，主要品种有 N -月桂酰基谷氨酸钠（LGS-11）， N -椰油酰基谷氨酸钠（CGS-11）， N -椰油酰基谷氨酸三乙醇铵盐（CGT-12）， N -硬脂酰基谷氨酸钠（HGS-11）， N -油酰基谷氨酸钠（OGS）等。

b. N -酰基肌氨酸盐： $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOM}$ ，此系列表面活性剂中较重要的有，月桂酰基肌氨酸钠、椰油酰基肌氨酸钠、十四酰基肌氨酸钠、油酰基肌氨酸钠等。

c. N -酰基多缩氨基酸盐（ N -酰基多肽）：用多肽混合物代替氨基酸与油酰基缩合可制得 N -油酰基多缩氨基酸钠，商品名为雷米邦-A（Lamepon-A），国内商品名为 613 洗涤剂。

d. 烷基醚羧酸盐： $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COOM}$ ，烷基醚羧酸盐的主要品种有，脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐（AEC），烷基酚聚氧乙烯醚羧酸盐（NPC、APEC），烷醇酰胺醚羧酸盐（AMEC）。其中，研究和应用较多的是 AEC。

(2) 硫酸酯盐

硫酸酯盐类主要是由脂肪醇或脂肪醇及烷基酚的乙氧基化物等羟基化合物与硫酸化试剂发生硫酸化作用，再经中和得到的一类阴离子表面活性剂。硫酸酯盐类的通式可表示为 ROSO_3M ，其中 R 可以是烷基、烯烷基、酚醚基、醇醚基等。硫酸酯盐主要有以下几种：

① 脂肪醇硫酸酯盐（FAS）。脂肪醇硫酸酯盐是最常见的硫酸酯盐，它是脂肪醇的硫酸化产物，又名（伯）烷基硫酸盐。其通式为 ROSO_3M ， M 为碱金属离子或铵离子，最常用的是十二烷基硫酸钠或铵（胺）盐、油醇硫酸酯盐等。